

ΒΙΟΛΟΓΙΑ

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος ΔΠΘ
Εξάμηνο 1ο



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Ζωή χωρίς ενέργεια δεν υπάρχει. Όλες οι δραστηριότητες του κυττάρου προωθούνται από ενέργεια που προέρχεται είτε από τον ήλιο, είτε περιέχεται στους χημικούς δεσμούς των μορίων.

ΕΝΕΡΓΕΙΑ - ΜΟΡΦΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Ως **ενέργεια** ορίζεται η ικανότητα για επιτέλεση έργου και υπάρχει σε δύο καταστάσεις....

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΟΞΕΙΔΩΣΗ - ΑΝΑΓΩΓΗ. ΡΟΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΑ ΕΜΒΙΑ ΟΝΤΑ

Υπάρχει συνεχής ροή ενέργειας από τον ήλιο στον έμβιο κόσμο. Κάθε χρόνο υπολογίζεται ότι φθάνει στη γη ενέργεια ίση με 13×10^{20} kcal, κλάσμα της οποίας δεσμεύεται από τα φυτά, τα φύκη και ορισμένους τύπους βακτηρίων με τη φωτοσύνθεση.

Όπως είναι γνωστό, ομοιοπολικός δεσμός δημιουργείται όταν δύο ατομικοί πυρήνες μοιράζονται ηλεκτρόνια για την συμπλήρωση της εξωτερικής τους ηλεκτρονικής στοιβάδας.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης η αποθηκευμένη ενέργεια με τη μορφή χημικών δεσμών, μπορεί να μεταφερθεί σε νέους δεσμούς.

Σε μερικές τέτοιες αντιδράσεις τα ηλεκτρόνια ουσιαστικά περνάνε από ένα άτομο ή μόριο σε άλλο.

Όταν ένα άτομο ή μόριο χάνει ένα ηλεκτρόνιο λέγεται ότι οξειδώνεται και η διαδικασία αυτή λέγεται **οξείδωση**.

Η ονομασία αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι στα βιολογικά συστήματα, το οξυγόνο που έλκει δυνατά τα ηλεκτρόνια, είναι ο κοινότερος δέκτης ηλεκτρονίων.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Αντίθετα, όταν ένα άτομο ή μόριο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο, λέγεται ότι ανάγεται και η διαδικασία ονομάζεται **αναγωγή**.

Οξείδωση και αναγωγή συμβαίνουν πάντα μαζί γιατί κάθε ηλεκτρόνιο που χάνεται από ένα άτομο που οξειδώνεται, κερδίζεται από ένα άλλο άτομο που ανάγεται.

Επομένως, χημικές αντιδράσεις αυτού του τύπου ονομάζονται οξειδοαναγωγικές.

Ενέργεια μεταφέρεται από το ένα μόριο στο άλλο, μέσω αυτών των αντιδράσεων.

Επομένως η ανηγμένη μορφή ενός μορίου έχει υψηλότερη ενέργεια απ' ότι η οξειδωμένη μορφή.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις παίζουν ρόλο κλειδί στη ροή της ενέργειας στα βιολογικά συστήματα, γιατί τα ηλεκτρόνια που περνούν από το ένα άτομο στο άλλο μεταφέρουν ενέργεια μαζί τους.

Το ποσό της ενέργειας που έχει ένα ηλεκτρόνιο εξαρτάται από την απόστασή του από τον πυρήνα και από το πόσο ισχυρά ο πυρήνας το έλκει.

Όταν αυτό το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από ένα άτομο (οξείδωση) και δίνεται σε ένα άλλο (αναγωγή) η προστιθέμενη ενέργεια του ηλεκτρονίου μεταφέρεται με αυτό και το ηλεκτρόνιο μπαίνει σε τροχιά γύρω από τον πυρήνα του δευτέρου ατόμου, σε ένα υψηλότερο ενεργειακά επίπεδο.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Η προστιθέμενη ενέργεια αποθηκεύεται με τη μορφή δυναμικής χημικής ενέργειας που μπορεί το άτομο να ελευθερώσει αργότερα, όταν το ηλεκτρόνιο επιστρέφει στο αρχικό του ενεργειακό επίπεδο.

Πολύ συχνά στα βιολογικά συστήματα, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το ένα άτομο στο άλλο συνοδευόμενα από πρωτόνια.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΟΙ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΕΡΙΓΡΑΦΟΥΝ ΤΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ

Όλες οι ενεργειακές μετατροπές που συμβαίνουν στο σύμπαν, από τις πυρηνικές αντιδράσεις μέχρι το πέταγμα της μέλισσας υπακούουν σε δύο νόμους της Θερμοδυναμικής.

Ο **1^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής** αφορά το ποσό της ενέργειας στο σύμπαν.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Σε όλες τις ενεργειακές μετατροπές, μέρος της ενέργειας ελευθερώνεται με τη μορφή θερμότητας στο περιβάλλον.

Στον βιολογικό κόσμο υπάρχει συνεχής ροή ενέργειας προς μια κατεύθυνση με νέα ενέργεια να εισέρχεται σταθερά στο σύστημα από τον ήλιο και να αντικαθιστά την ενέργεια που χάνεται ως θερμότητα.

Έτσι, αν και το ολικό ποσό ενέργειας παραμένει σταθερό, η διαθέσιμη ενέργεια για έργο μειώνεται καθώς μέρος της ελευθερώνεται ως θερμότητα.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Ο **2^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής** αφορά αυτή την μετατροπή της δυναμικής ενέργειας σε θερμότητα.

Οι οργανισμοί είναι πολύ οργανωμένα συστήματα, συστήματα χαμηλής εντροπίας.

Η χαμηλή εντροπία της ζωής δεν αποτελεί καταστρατήγηση του 2^{ου} νόμου αφού οι οργανισμοί είναι **ανοιχτά συστήματα** που αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον τους.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Με την τροφή του, ένα ζώο παίρνει άζωτο και άλλα σύνθετα μόρια και τα μετατρέπει σε CO_2 και νερό που είναι απλά και μικρά μόρια.

Η ενέργεια εισέρχεται στο ζώο με τη μορφή περίπλοκων μορίων που είναι πλούσια σε δυναμική ενέργεια και εξέρχεται κυρίως με τη μορφή θερμότητας.

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Επειδή χρειάζεται ενέργεια για το σπάσιμο των χημικών δεσμών, οι δεσμοί τείνουν να κρατούν τα άτομα σε ένα μόριο μαζί.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Γενικά η ελεύθερη ενέργεια ορίζεται σαν η ενέργεια που είναι διαθέσιμη να επιτελέσει έργο σ' οποιοδήποτε σύστημα.

$$G = H - TS$$

Στις χημικές αντιδράσεις έχουμε σπάσιμο κάποιων δεσμών των αντιδρώντων μορίων και δημιουργία νέων δεσμών στα προϊόντα.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

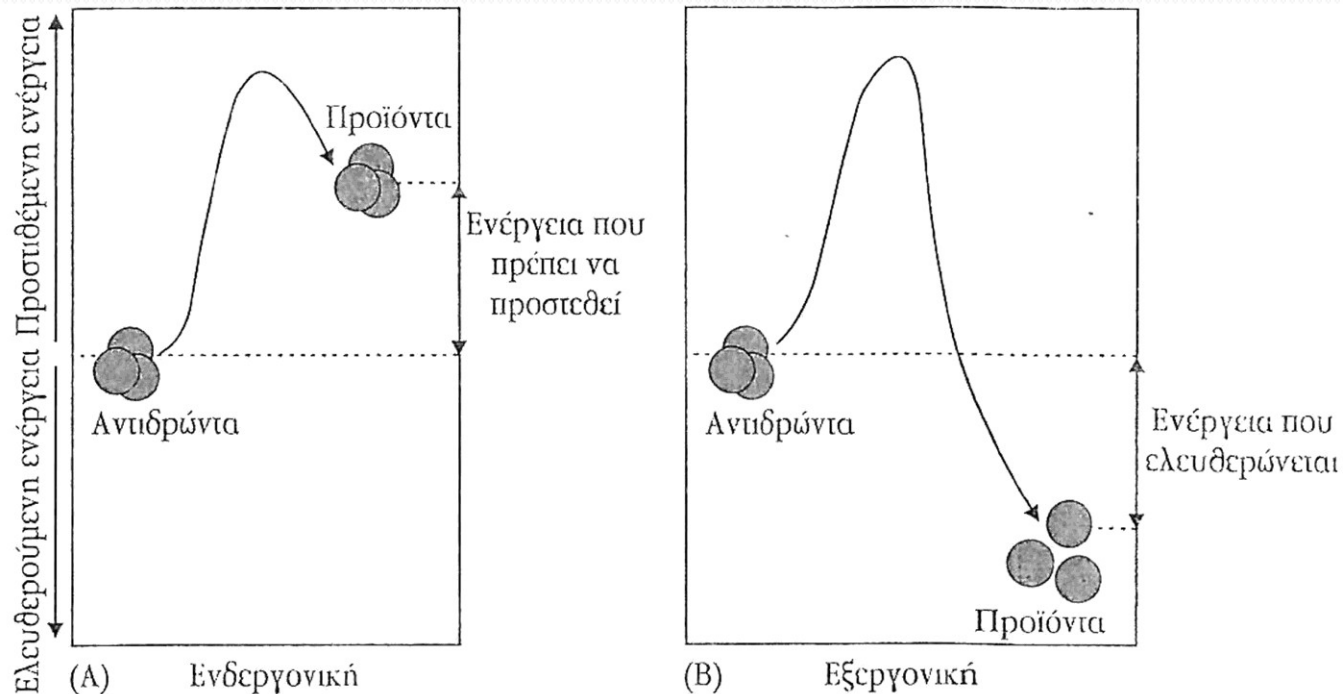
Κατά συνέπεια έχουμε αλλαγές στην ελεύθερη ενέργεια που εκφράζονται με την εξίσωση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG είναι θεμελιώδης ιδιότητα των χημικών αντιδράσεων.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Αντίθετα, αντιδράσεις των οποίων τα προϊόντα έχουν περισσότερη ελεύθερη ενέργεια από τα αντιδρώντα ($\Delta G > 0$), απαιτούν ενέργεια, δεν γίνονται αυθόρμητα και ονομάζονται **ενδεργονικές** (εικ. 6.1).



Εικόνα 6.1: Ενέργεια στις χημικές αντιδράσεις. (Α) Ενδεργονική αντίδραση (ενέργεια προϊόντων > ενέργεια αντιδρώντων). Για να συμβεί η αντίδραση αυτή πρέπει να δοθεί ενέργεια. (Β) Εξεργονική αντίδραση (ενέργεια προϊόντων < ενέργεια αντιδρώντων). Κατά την αντίδραση αυτή, ελευθερώνεται ενέργεια.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Είναι γνωστό ότι οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές και γίνονται μέχρι να εξισωθούν οι ταχύτητες προς την μία ή την άλλη κατεύθυνση.

Στο σημείο αυτό η αντίδραση βρίσκεται σε **χημική ισορροπία** και δεν υπάρχει άλλη αλλαγή στις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων.

Η ισορροπία και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) μιας αντίδρασης σχετίζονται.

Καθώς μια αντίδραση προχωρεί προς το σημείο της χημικής ισορροπίας, η ΔG του μείγματος αντιδρώντων και προϊόντων, μειώνεται.

Η ελεύθερη ενέργεια αυξάνεται όταν η αντίδραση ωθείται με κάποιο τρόπο μακριά από το σημείο ισορροπίας.

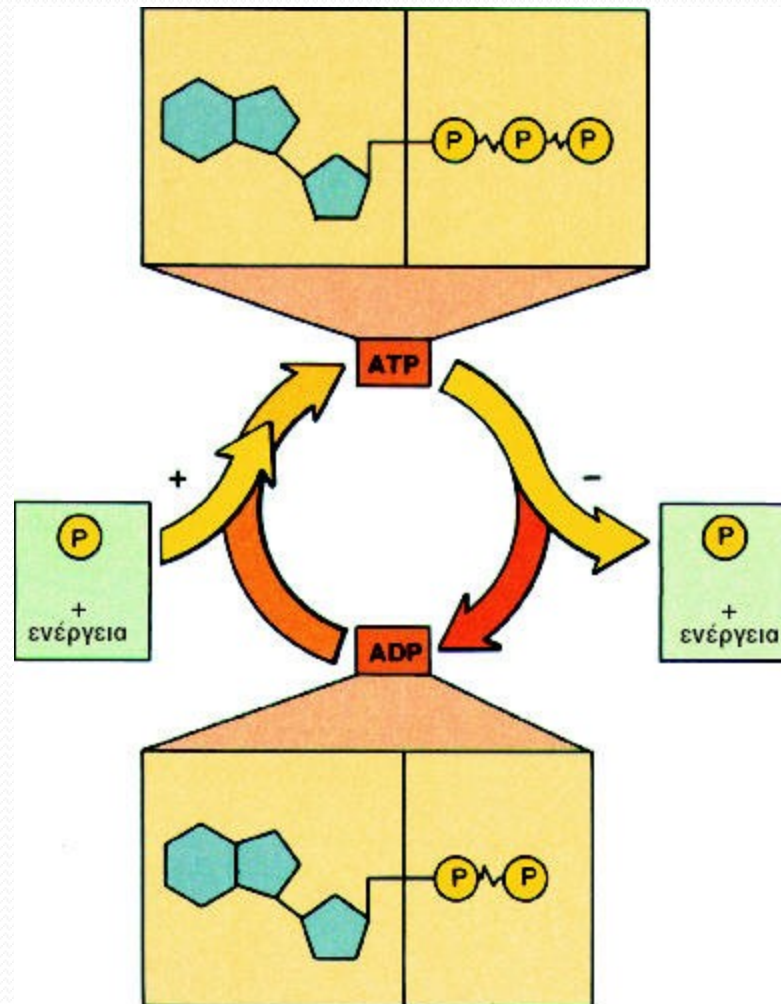
Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Για μια αντίδραση σε ισορροπία, το ΔG είναι μηδέν γιατί δεν υπάρχει αλλαγή στο σύστημα.

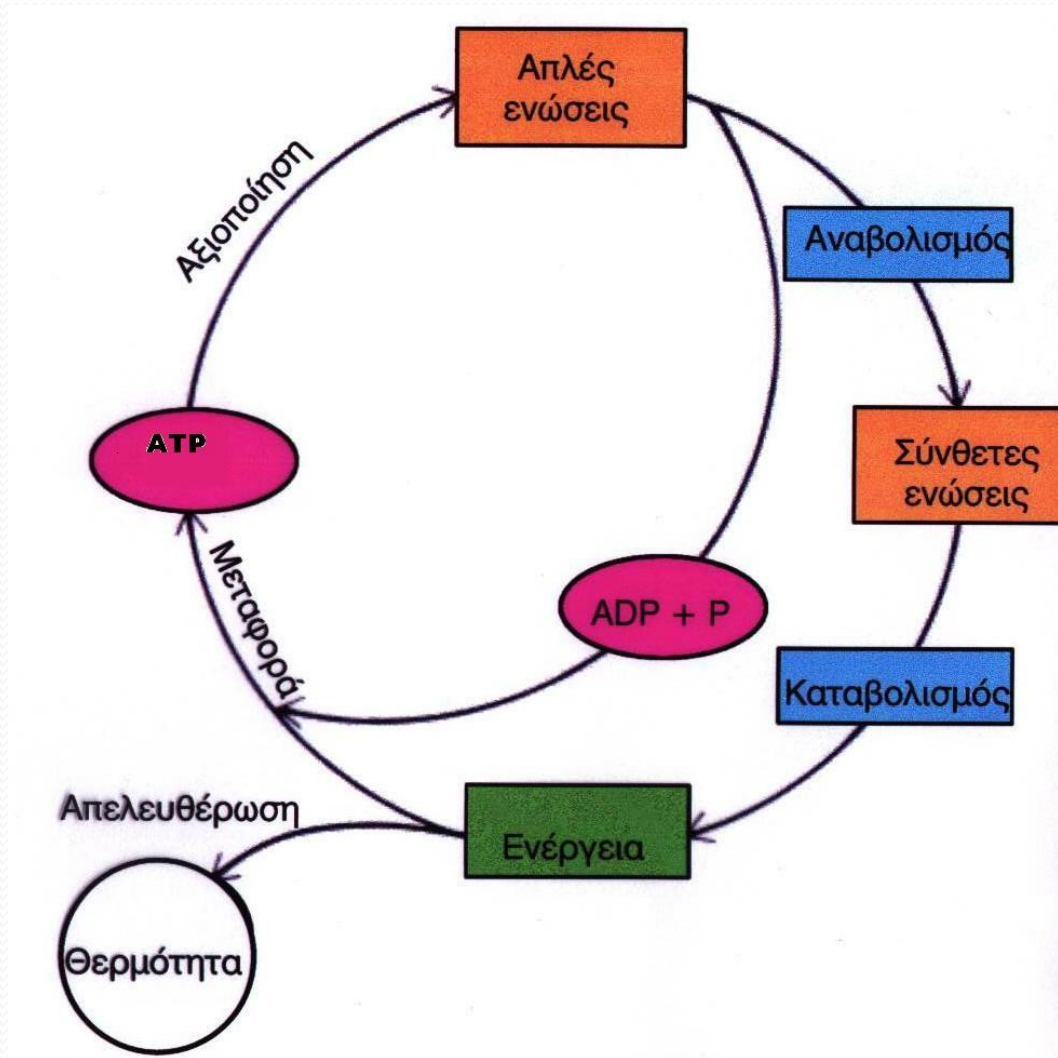
Μια διαδικασία σε κατάσταση ισορροπίας δεν επιτελεί έργο.

Μια αντίδραση είναι αυθόρμητη και εξεργονική όταν κυλά προς το σημείο ισορροπίας.

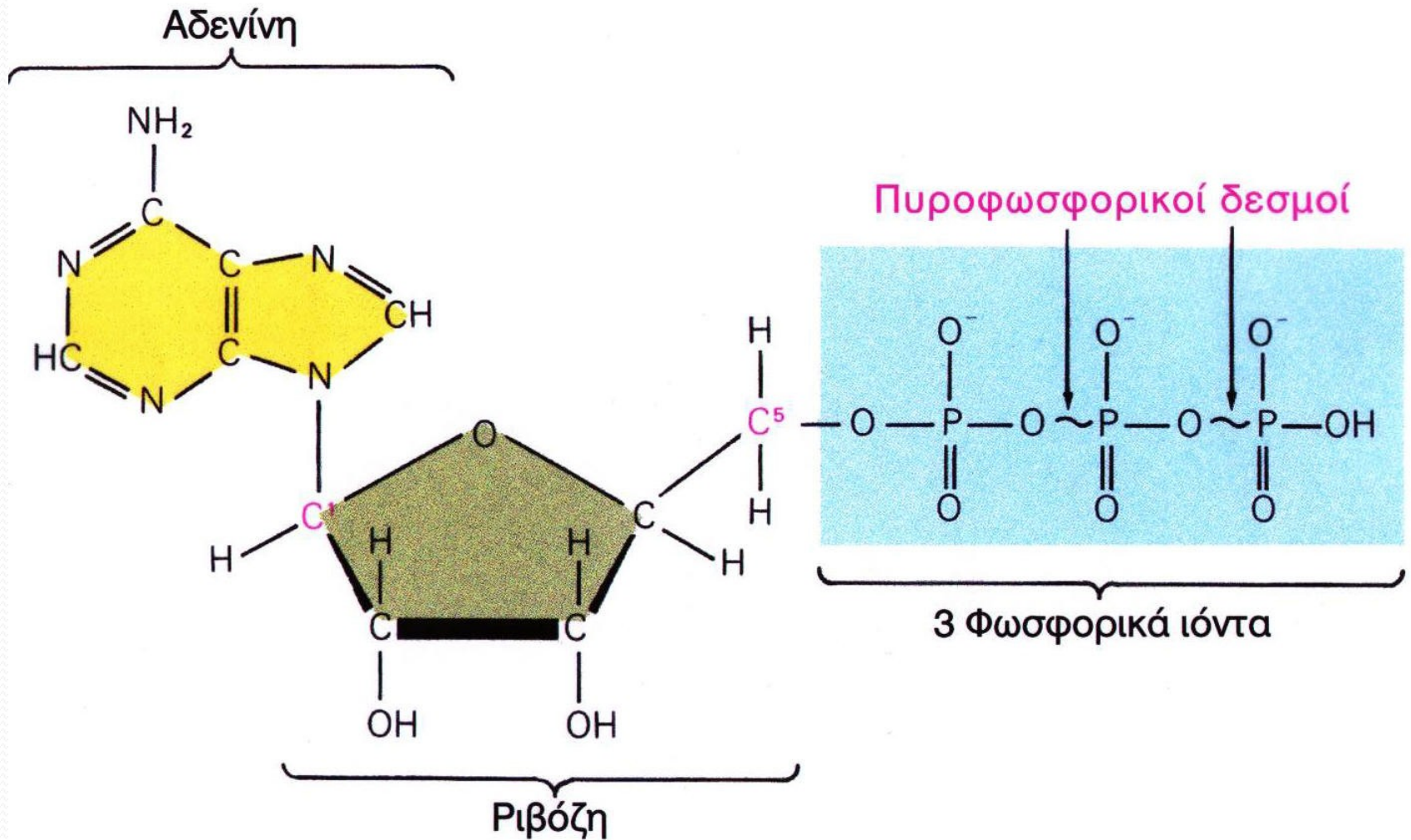
Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός



Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός



Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός



Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

- Τα κύτταρα χρειάζονται ενέργεια:
 - για να πραγματοποιήσουν μεταβολικές αντιδράσεις που δεν συμβαίνουν αυτόματα.
 - για τη μεταφορά απαραίτητων ουσιών μέσω των μεμβρανών
 - ή για την εκτέλεση μηχανικών εργασιών όπως η κίνηση των μυών.
- Το ATP δεν είναι αποθηκευτικό μόριο χημικής ενέργειας. Αυτή είναι η δουλειά των υδατανθράκων όπως γλυκογόνο και λίπη.
- Όταν απαιτείται ενέργεια από το κύτταρο, μετατρέπεται από μόρια αποθήκευσης σε ATP.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΑΤΡ ΚΑΙ ΚΥΤΤΑΡΙΚΟ ΕΡΓΟ

Το κύτταρο επιτελεί τρία κύρια είδη έργου:

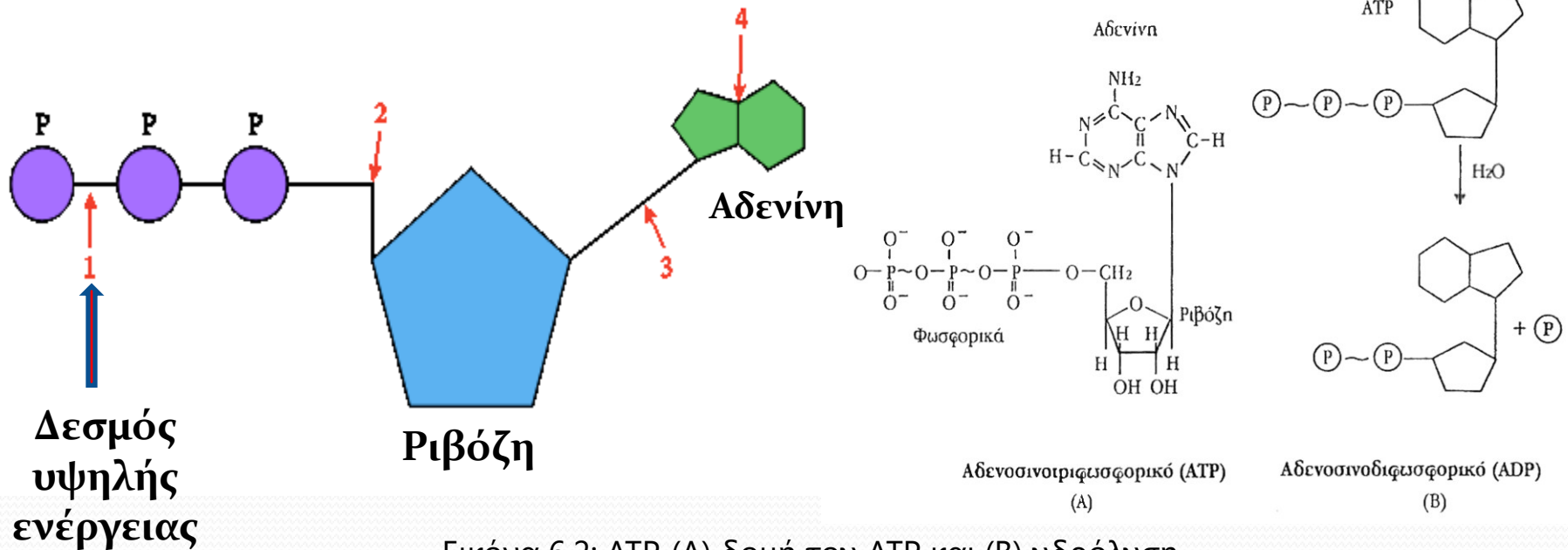
1. Μηχανικό έργο
2. Έργο μεταφοράς
3. Χημικό έργο

Για το κυτταρικό έργο ενεργειακή πηγή είναι το **ΑΤΡ**.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΔΟΜΗ - ΥΔΡΟΛΥΣΗ ATP

Το **ATP** είναι τριφωσφορικό νουκλεοτίδιο της αδενίνης. Η αδενίνη είναι ενωμένη με ριβόζη και αυτή με τρεις φωσφορικές ομάδες (εικ. 6.2).



Εικόνα 6.2: ATP. (A) δομή του ATP και (B) υδρόλυση ATP δίνει ADP και ανόργανο φωσφορικό.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Όταν η υδρόλυση γίνεται στο εργαστήριο, υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH και για ορισμένες συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων μορίων, το ΔG συμβολίζεται με **ΔG°** , ονομάζεται σταθερή μεταβολή ελεύθερης ενέργειας και ισούται με -7,3 kcal/mol:



Όταν η αντίδραση συμβαίνει στις "μη σταθερές" συνθήκες του κυττάρου, η πραγματική ΔG έχει υπολογισθεί ότι είναι -10 έως -12 kcal/mol.

Επομένως, το ATP είναι ικανό να ενεργοποιήσει όλες τις δραστηριότητες του κυττάρου που απαιτούν ενέργεια.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Το ATP συνεχώς υδρολύεται για να γίνουν κατορθωτές οι ενδεργονικές αντιδράσεις του κυττάρου.

Αν υδρολυθεί ATP σε δοκιμαστικό σωλήνα, η ενέργεια που ελευθερώνεται θερμαίνει το νερό του δοκιμαστικού σωλήνα. Αν συνέβαινε αυτό στο κύτταρο θα ήταν σπατάλη χημικής ενέργειας.

Σχεδόν όλο το κυτταρικό έργο εξαρτάται από ανάλογες ενεργοποιήσεις άλλων μορίων από ATP. Η κίνηση των ζωικών κυττάρων, π.χ. οφείλεται στην φωσφορυλίωση συστατών πρωτεϊνών.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ATP

Σε ένα ζωντανό οργανισμό το ATP συνεχώς διασπάται και αναγεννιέται από το ADP και P σε έναν κύκλο που κινείται ταχύτατα.

Ένα τυπικό κύτταρο ανακυκλώνει όλο του το ATP μια φορά περίπου κάθε λεπτό. Αυτή η ανακύκλωση αφορά 10 εκατομμύρια μόρια ανά δευτερόλεπτο και κύτταρο.



$$\Delta G^\circ = +7,3 \text{ kcal/mol}$$

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Η ενέργεια που οδηγεί στην παραγωγή ATP προέρχεται από τη φωτοσύνθεση ή την οξείδωση μορίων (λιπών, υδατανθράκων).

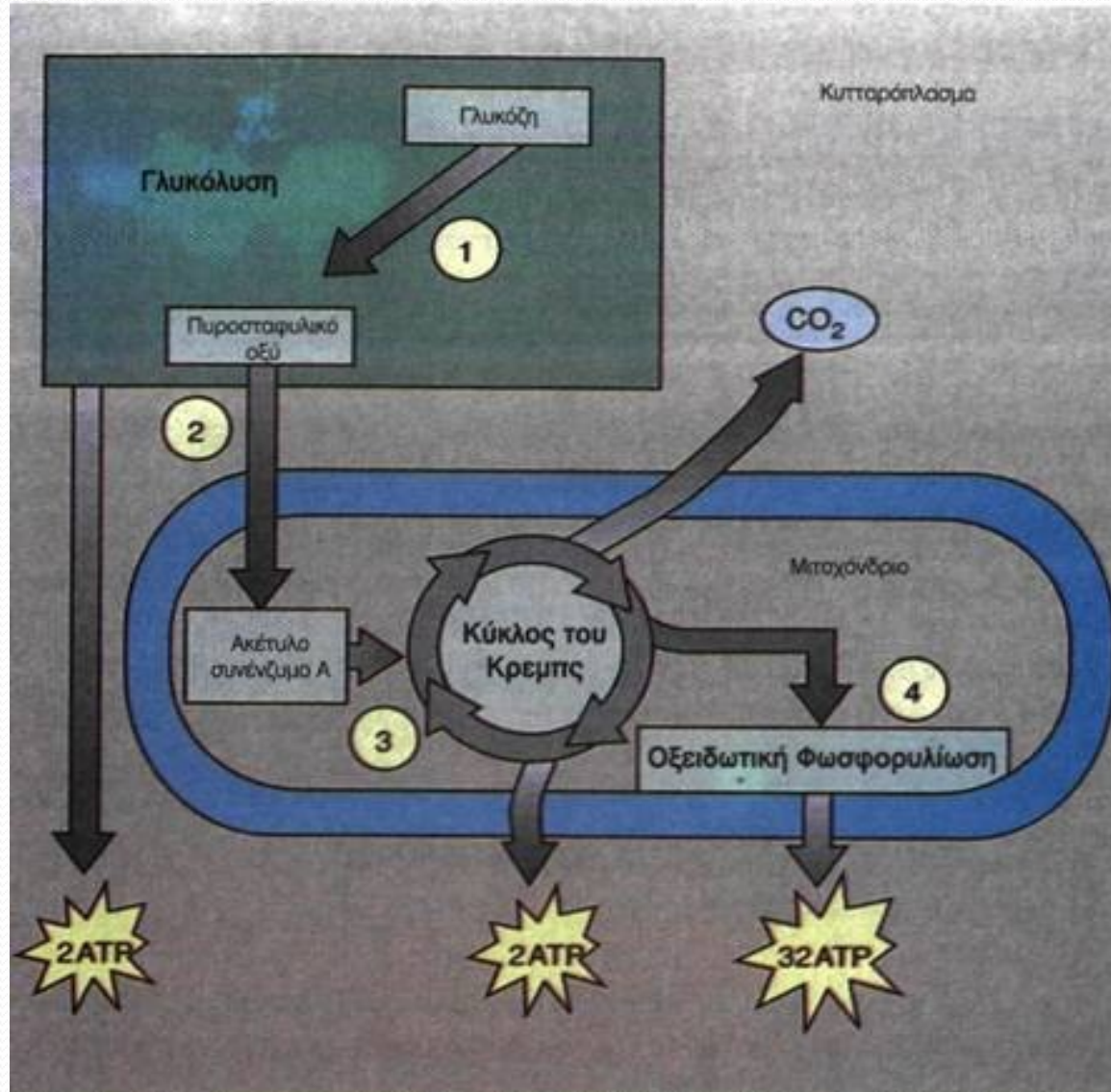
Καταβολικές ή εξεργονικές βιοχημικές οδοί, ειδικά η κυτταρική αναπνοή, δίνουν ενέργεια για σύνθεση ATP που είναι ενδεργονική αντίδραση. Τα φυτά χρησιμοποιούν επίσης την ηλιακή ενέργεια για τη σύνθεση ATP.

Ο κύκλος του ATP είναι ο κεντρικός άξονας μέσω του οποίου η ενέργεια περνά από τα καταβολικά στα αναβολικά μονοπάτια.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Στην αερόβια αναπνοή η πλήρης οξείδωση του πυροσταφυλικού οξέος, που έχει παραχθεί κατά τη γλυκόλυση, γίνεται σε δύο στάδια: τον κύκλο του κιτρικού οξέος ή κύκλο του Krebs και την οξειδωτική φωσφορυλίωση.



Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Κύκλος του κιτρικού οξέος:

Το πυροσταφυλικό οξύ, που είχε παραχθεί από τη γλυκόλυση, μετατρέπεται σε ακετυλο-συνένζυμο Α

Από το ακετυλο-συνένζυμο σχηματίζονται ATP και CO₂

Οξειδωτική φωσφορυλίωση: Οι αντιδράσεις της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης γίνονται στις αναδιπλώσεις της εσωτερικής μεμβράνης του μιτοχονδρίου και για τη διεξαγωγή τους χρησιμοποιείται οξυγόνο



Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Οι χημικές αντιδράσεις της αναπνοής καθώς και άλλων καταβολικών διαδικασιών, είναι αντιστρεπτές και θα έφθαναν σε ισορροπία αν συνέβαιναν σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.

Τα χημικά συστήματα σε κατάσταση ισορροπίας έχουν ΔG ίσο με το μηδέν και δεν μπορούν να επιτελέσουν έργο.

Στο κύτταρο μερικές από τις αντιστρεπτές αντιδράσεις της αναπνοής ωθούνται προς μια κατεύθυνση και κρατιούνται μακριά από το σημείο ισορροπίας.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ENZYMA

Η θερμοδυναμική διακρίνει τις εφικτές από τις ανέφικτες χημικές αντιδράσεις, αλλά δεν ασχολείται με την ταχύτητά τους.

Μια αυθόρμητη αντίδραση μπορεί να συμβαίνει εξαιρετικά αργά. Για παράδειγμα η υδρόλυση της σακχαρόζης σε γλυκόζη και φρουκτόζη είναι εξεργονική και συμβαίνει αυθόρμητα με απελευθέρωση ελεύθερης ενέργειας.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

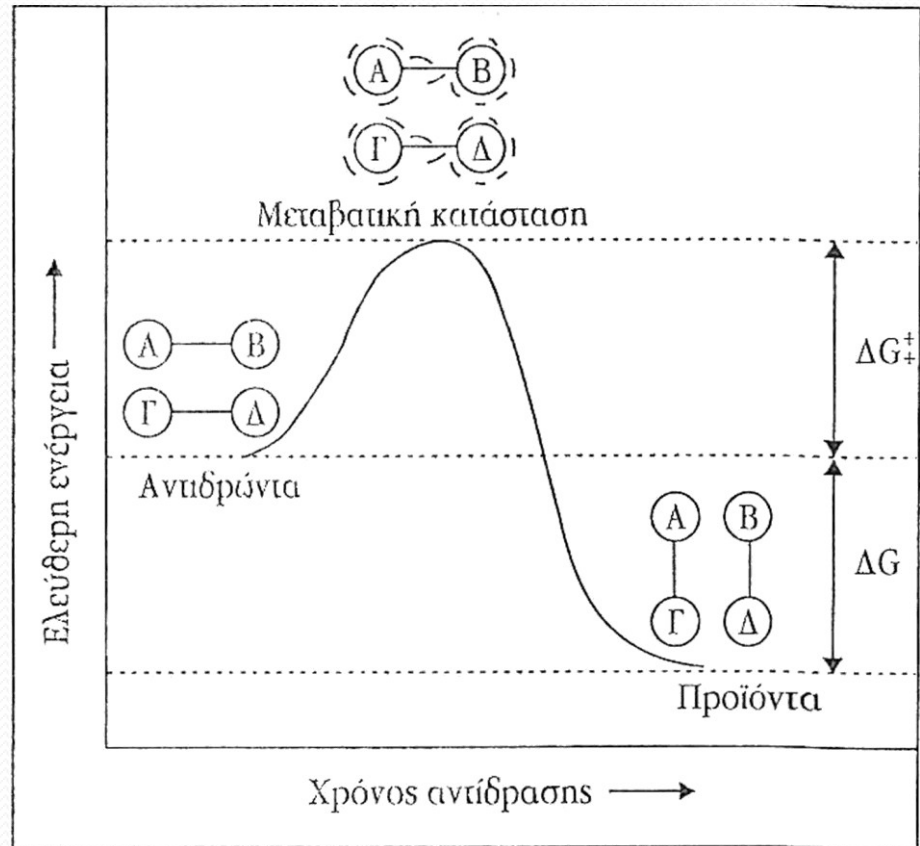
- Για να συμβεί μια αντίδραση πρέπει να προκληθεί σπάσιμο δεσμών και αντιδρώντων μορίων
- Αυτό γίνεται με προσρόφηση ενέργεια που είναι γνωστή ως ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης (ΔG) και προσφέρεται συνήθως με τη μορφή θερμότητας από το περιβάλλον.
- Εάν η αντίδραση είναι εξεργονική έχουμε απόδοση ποσού ενέργειας, αφού ο σχηματισμός νέων δεσμών ελευθερώνει περισσότερη ενέργεια απ' ότι αρχικά χρησιμοποιήθηκε για το σπάσιμο των παλαιών δεσμών.
- Ακολούθως παρουσιάζονται αυτές οι ενεργειακές μεταβολές για μια υποθετική αντίδραση $A-B + \Gamma-\Delta \rightarrow A-\Gamma + B-\Delta$

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Η ενέργεια ενεργοποίησης παριστάνεται με το επάνω τμήμα της γραφικής παράστασης.

Η απορρόφηση θερμικής ενέργειας αυξάνει την ταχύτητα των αντιδρώντων μορίων και έτσι αυτά συγκρούονται συχνότερα και με μεγαλύτερη δύναμη.

Έτσι, οι δεσμοί των ατόμων των αντιδρώντων μορίων είναι ασταθείς και έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να σπάσουν.



Εικόνα 6.3: Μεταβολές ενέργειας σε μια χημική αντίδραση.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Στο **μεταβατικό στάδιο**, που είναι το υψηλότερο σημείο της γραφικής παράστασης, τα μόρια έχουν μπει στη διαδικασία έναρξης της αντίδρασης.

Όταν τα μόρια ηρεμήσουν μετά τις ανακατατάξεις των ατόμων τους, ελευθερώνεται ενέργεια.

Αυτή η φάση της αντίδρασης αντιστοιχεί στο καθοδικό τμήμα της γραφικής παράστασης που δείχνει την απώλεια της ελεύθερης ενέργειας από τα μόρια.

Η διαφορά ελεύθερης ενέργειας αντιδρώντων και προϊόντων, που είναι η ΔG , είναι αρνητική για μια εξεργονική αντίδραση.

Ακόμη και για μια εξεργονική αντίδραση που ενεργειακά καταλήγει σε χαμηλότερο επίπεδο, το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης πρέπει να υπερπηδηθεί για να γίνει δυνατή η αντίδραση.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Για μερικές αντιδράσεις, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αρκετά χαμηλή ώστε ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου η θερμική ενέργεια είναι αρκετή για να φθάσουν τα αντιδρώντα στο μεταβατικό στάδιο.

Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, το $\Delta G^\ddagger$ είναι υψηλό και η αντίδραση θα συμβεί μόνον αν τα υλικά θερμανθούν.

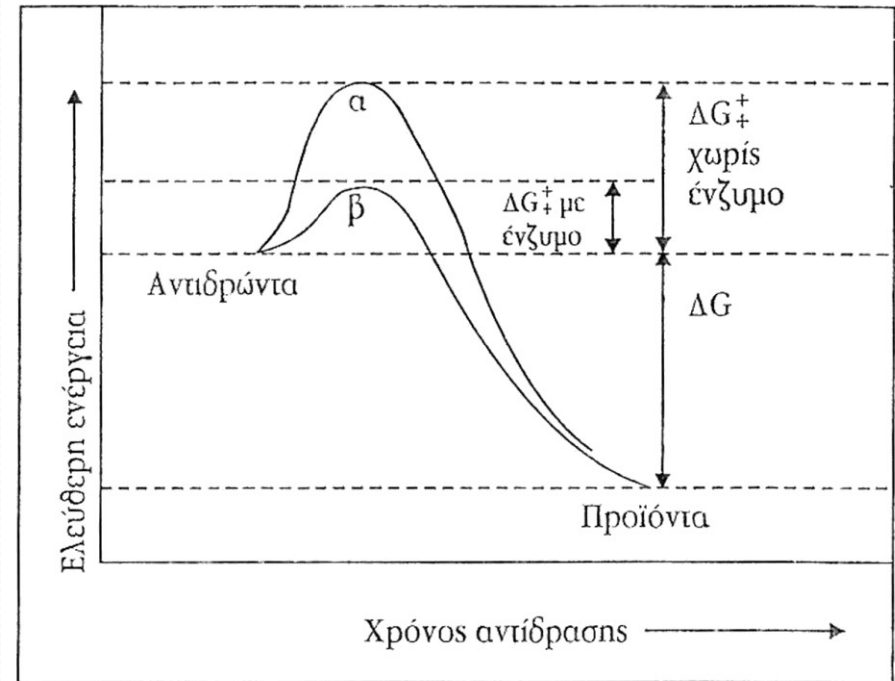
Οι σπινθήρες στη μηχανή του αυτοκινήτου θερμαίνουν το μίγμα βενζίνης-οξυγόνου ώστε να φθάσουν τα μόρια στο μεταβατικό στάδιο και να αντιδράσουν: τότε μόνο μπορεί να γίνει έκρηξη και απελευθέρωση ενέργειας για να πιεστούν τα πιστόνια.

Χωρίς σπινθήρα η βενζίνη είναι πολύ σταθερή για να αντιδράσει με το οξυγόνο.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Βιολογικοί καταλύτες είναι τα **ένζυμα** που είναι πρωτεΐνες.

Ένα ένζυμο δεν μπορεί να αλλάξει το ΔG μιας αντίδρασης..



Εικόνα 6.4: Τα ένζυμα μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης. (α) Αντίδραση χωρίς καταλύτη. (β) Αντίδραση παρουσία καταλύτη.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Το μόνο που μπορούν να κάνουν τα ένζυμα είναι να επισπεύσουν αντιδράσεις που θα συνέβαιναν έτσι κι αλλιώς.

Όμως, η επίσπευση αυτή είναι αρκετή ώστε το κύτταρο να έχει δυναμικό μεταβολισμό.

Αφού λοιπόν τα ένζυμα είναι αυστηρά εξειδικευμένα για συγκεκριμένες αντιδράσεις, αυτές οι πρωτεΐνες καθορίζουν την έκβαση των χημικών αντιδράσεων του κυττάρου, οποιαδήποτε χρονική στιγμή.

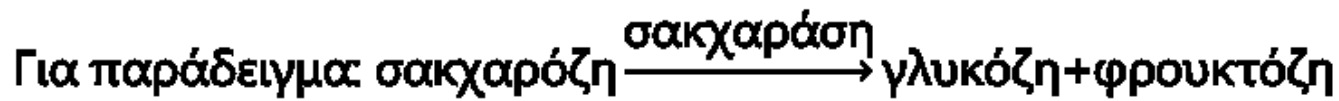
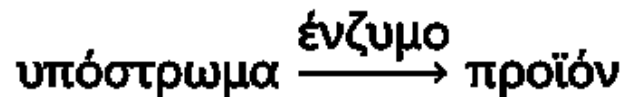
Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΤΩΝ ENZYMΩΝ

Υπόστρωμα ονομάζεται η ουσία που θα μεταβληθεί από την επίδραση ενός ενζύμου.

Κάθε ένζυμο προσδένεται στο δικό του υπόστρωμα (ή υποστρώματα) και όσο διαρκεί η πρόσδεση, η καταλυτική δράση του ενζύμου μετατρέπει το υπόστρωμα σε **προϊόν** (ή προϊόντα).

Η διαδικασία αυτή μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Συνήθως το ενεργό κέντρο ενός ενζύμου αποτελείται από λίγα αμινοξέα, ενώ τα υπόλοιπα αμινοξέα του πρωτεϊνικού μορίου σχηματίζουν ένα πλέγμα που ενισχύει τη διαμόρφωση του ενεργού κέντρου.

Καθώς το υπόστρωμα εισέρχεται στο ενεργό κέντρο, επάγει τέτοια αλλαγή σε αυτό, ώστε να έλθουν κοντά οι χημικές ομάδες και να διευκολυνθεί η χημική αντίδραση.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Ο ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ ENZYMΩΝ

Κατά το πρώτο στάδιο της κατάλυσης πραγματοποιείται η πρόσδεση του υποστρώματος στο ενεργό κέντρο του ενζύμου

Κατόπιν ακολουθεί ο σχηματισμός ενός συμπλόκου ενζύμου – υποστρώματος, που σταθεροποιείται με ασθενείς αλληλεπιδράσεις (δεσμοί υδρογόνου, ιοντικοί δεσμοί).

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Στη συνέχεια, το προϊόν απομακρύνεται και το ένζυμο είναι τώρα ελεύθερο να προσδέσει ένα νέο μόριο υποστρώματος.

Ο όλος κύκλος ολοκληρώνεται τόσο γρήγορα που ένα μόριο ενζύμου μετατρέπει τυπικά 1000 περίπου μόρια υποστρώματος ανά δευτερόλεπτο. Υπάρχουν ένζυμα που έχουν ακόμη γρηγορότερη λειτουργικότητα.

Τα ένζυμα, όπως όλοι οι καταλύτες μένουν ανέπαφα από την αντίδραση.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Ένα μικρό ποσό ενζύμου έχει σημαντική μεταβολική απόδοση, λειτουργώντας σε απανωτούς κύκλους

Τα ένζυμα χρησιμοποιούν ποικιλία μηχανισμών για να ελαττώσουν την ενέργεια ενεργοποίησης και να επιταχύνουν την αντίδραση

Για δύο ή περισσότερα αντιδρώντα το ενεργό κέντρο αποτελεί το σημείο όπου τα δύο υποστρώματα με κατάλληλο προσανατολισμό να δώσουν τη μεταξύ τους αντίδραση

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Το ενεργό κέντρο μπορεί επίσης να αποτελεί ένα μικρο-περιβάλλον που οδηγεί σε ορισμένο τύπο αντίδρασης.

Μερικές φορές αυτό μπορεί να σημαίνει ακόμη και τη δημιουργία λίγων ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα στο υπόστρωμα και κάποια αμινοξέα του ενεργού κέντρου του ενζύμου.

Καθώς η αντίδραση προχωρεί, το ένζυμο επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

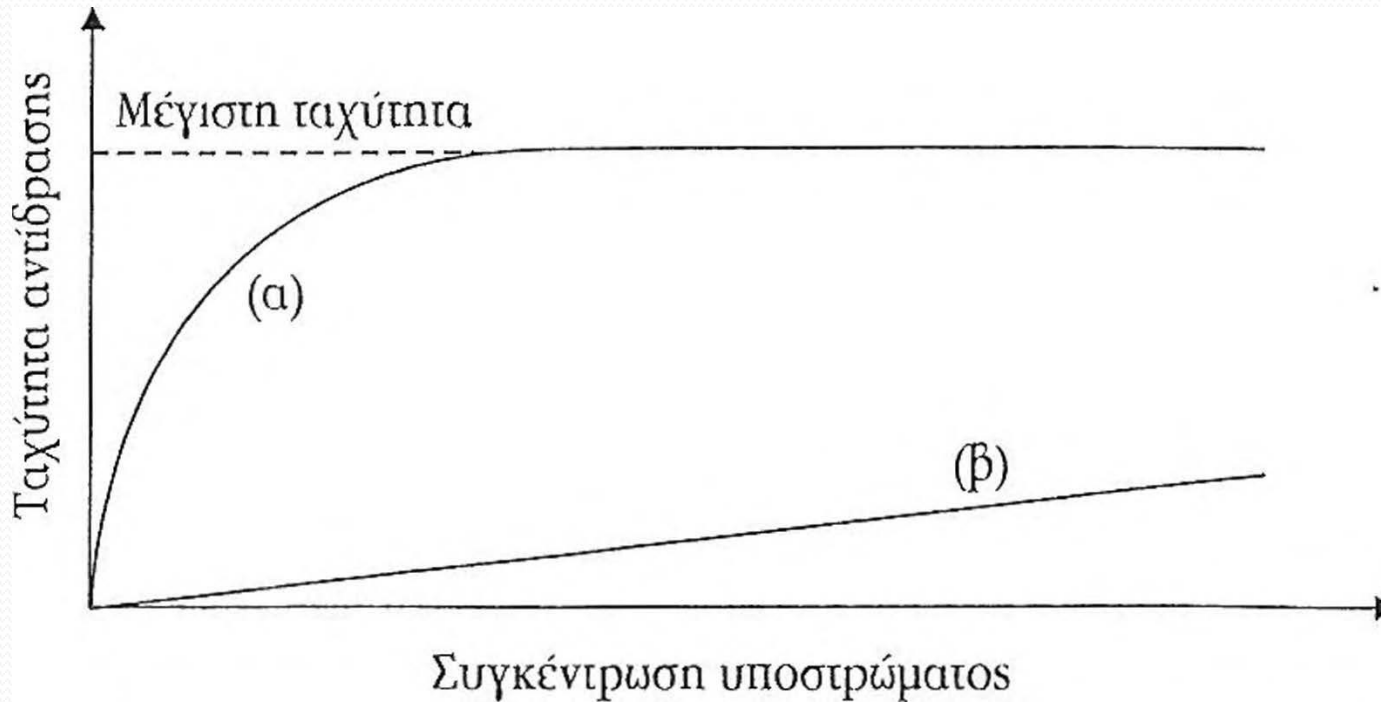
Ο ρυθμός με τον οποίο ένα δεδομένο ποσό ενζύμου μετατρέπει το υπόστρωμα σε προϊόν, εξαρτάται εν μέρει από την αρχική ποσότητα του υποστρώματος

Σε κάποιο σημείο η συγκέντρωση υποστρώματος έχει φθάσει σε τέτοιο επίπεδο που όλα τα ενεργά κέντρα του ενζύμου έχουν καταληφθεί.

Μετά την απομάκρυνση του προϊόντος από το ενεργό κέντρο, ένα άλλο μόριο υποστρώματος θα εισχωρήσει σε αυτό.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Σε αυτή τη συγκέντρωση υποστρώματος λέμε ότι το ένζυμο είναι κορεσμένο (εικ. 6.5) και η ταχύτητα αντίδρασης, μέγιστη.



Εικόνα 6.5: Τα ένζυμα επιταχύνουν την ταχύτητα των αντιδράσεων. Για μια συγκεκριμένη ποσότητα ενζύμου, η ταχύτητα αντίδρασης φθάνει σε ένα μέγιστο, όταν όλο το ένζυμο κορεσθεί με το υπόστρωμα. (α) αντίδραση με ένζυμο, (β) αντίδραση χωρίς ένζυμο, η ταχύτητα αυξάνει σταθερά καθώς η συγκέντρωση υποστρώματος αυξάνεται.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

Η ικανότητα ενός ενζύμου να καταλύσει μια αντίδραση, μπορεί να επηρεαστεί από οποιονδήποτε φυσικό ή χημικό παράγοντα που αλλάζει την τρισδιάστατη δομή του και την πρόσδεση ειδικών ρυθμιστικών μορίων.

Οι παράγοντες αυτοί είναι.....

A.

B.

Γ.

.

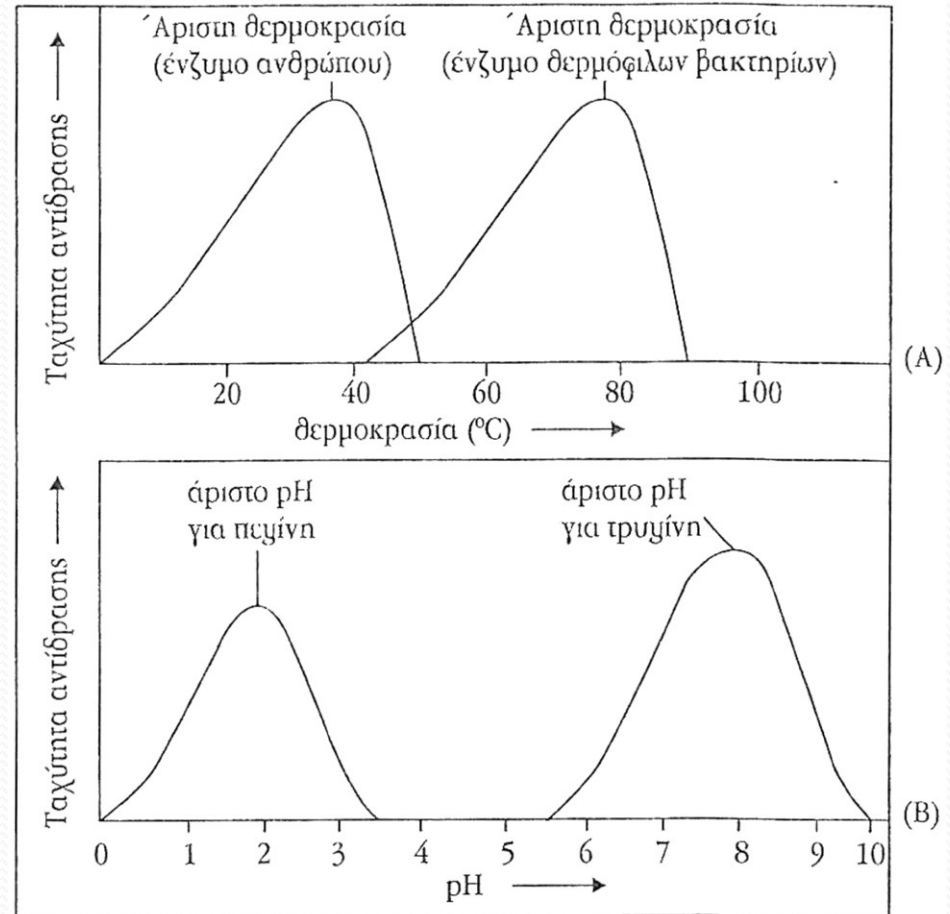
Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Αυτό γιατί η μεγάλη αύξηση της θερμικής κινητικότητας των μορίων του ενζύμου, διαταράσσει τους δεσμούς υδρογόνου και τους ιοντικούς, καθώς επίσης και τις άλλες ασθενείς αλληλεπιδράσεις που σταθεροποιούν τη δομή των μορίων, με αποτέλεσμα την αποικοδόμησή τους.

Βακτήρια που ζουν σε θερμές πηγές έχουν ένζυμα με άριστη θερμοκρασία 70° ή και μεγαλύτερη.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Γι' αυτό το λόγο τα περισσότερα ένζυμα έχουν ένα άριστο pH δράσης.



Εικόνα 6.6: Επίδραση περιβάλλοντος στην ενζυμική ενεργότητα. (A) θερμοκρασία. (B) pH.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Τα ένζυμα είναι επίσης ευαίσθητα στη συγκέντρωση άλατος.

Και πάλι υπάρχουν εξαιρέσεις. Μερικά φυτά και βακτήρια ζουν σε περιβάλλον με πολύ υψηλότερη συγκέντρωση άλατος από αυτή του θαλασσινού νερού.

Ενζυμικοί συμπαράγοντες. Πολλά ένζυμα για να δράσουν απαιτούν την βοήθεια μη πρωτεϊνικής φύσης παραγόντων, που μπορεί να προσδένονται είτε μόνιμα στο ενεργό κέντρο του ενζύμου, είτε χαλαρά και αντιστρεπτά όπως προσδένεται το υπόστρωμα.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

1. Οι **ενεργοποιητές**. Ανόργανης φύσης, συνήθως μεταλλικά ή όχι ιόντα (π.χ. Ca, Zn, Fe, Cu, Cl) που βοηθούν στο σχηματισμό ενζύμου – υποστρώματος.
2. Οι **προσθετικές ομάδες**. Οργανικά μόρια που προσδένονται μόνιμα στο ένζυμο. Η αίμη (Fe) για παράδειγμα, είναι προσθετική ομάδα τόσο της αιμοσφαιρίνης αλλά και του κυτταροχρώματος και της καταλάσης.
3. Τα **συνένζυμα**. Οργανικής φύσης, δεν προσδένονται στο ένζυμο.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Σε πολλές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που καταλύονται από ένζυμα, ζευγάρια ηλεκτρονίων περνάνε από το ενεργό κέντρο του ενζύμου στο συνένζυμο που δρα σαν δέκτης ηλεκτρονίων.

Το συνένζυμο κατόπιν, μεταφέρει τα ηλεκτρόνια σε άλλο διαφορετικό ένζυμο που τα ελευθερώνει (και μαζί με αυτά την ενέργεια που φέρουν) στα υποστρώματα σε μια άλλη αντίδραση.

Τα ηλεκτρόνια συχνά περνάνε μαζί με τα πρωτόνια σαν άτομα υδρογόνου. Με αυτό τον τρόπο τα συνένζυμα εκτοξεύουν ενέργεια με τη μορφή ιόντων υδρογόνου από το ένα ένζυμο στο άλλο.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Ενζυμική παρεμπόδιση. Ορισμένες χημικές ουσίες παρεμποδίζουν επιλεκτικά τη δράση συγκεκριμένων ενζύμων.

Η παρεμπόδιση είναι **μη αντιστρεπτή** αν ο παρεμποδιστής προσδένεται ομοιοπολικά με το ένζυμο,

ή **αντιστρεπτή** αν η πρόσδεση γίνει με ασθενείς δεσμούς.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Στη **μη αντιστρεπτή παρεμπόδιση**, ο παρεμποδιστής τροποποιεί ορισμένες πλευρικές ομάδες αμινοξέων του ενεργού κέντρου καταστρέφοντας έτσι την καταλυτική τους δράση.

Το DFP για παράδειγμα είναι αέριο που προσβάλλει το νευρικό σύστημα παρεμποδίζοντας την δράση του ενζύμου ακετυλοχολινεστεράση.

Το ενεργό κέντρο αυτού του ενζύμου περιέχει σερίνη με της οποίας την υδροξυλομάδα αντιδρά ο παρεμποδιστής.

Η **αντιστρεπτή παρεμπόδιση** διακρίνεται σε **ανταγωνιστική** και **μη ανταγωνιστική**.

Οι **ανταγωνιστικοί παρεμποδιστές** μοιάζουν με το υπόστρωμα και καταλαμβάνουν το ενεργό κέντρο του ενζύμου.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Ο παρεμποδιστής προσδένεται αντιστρεπτά στο ενεργό κέντρο, ανταγωνιζόμενος το υπόστρωμα.

Αν αυξηθεί η συγκέντρωση του υποστρώματος, η δράση του παρεμποδιστή αίρεται.

Οι **μη ανταγωνιστικοί παρεμποδιστές** προσδένονται σε διαφορετική θέση από το ενεργό κέντρο που ονομάζεται **αλλοστερική θέση**.

Προκαλούν έτσι, δομική αλλαγή στο ενεργό κέντρο και έτσι έχουμε μειωμένη παραγωγή προϊόντος.

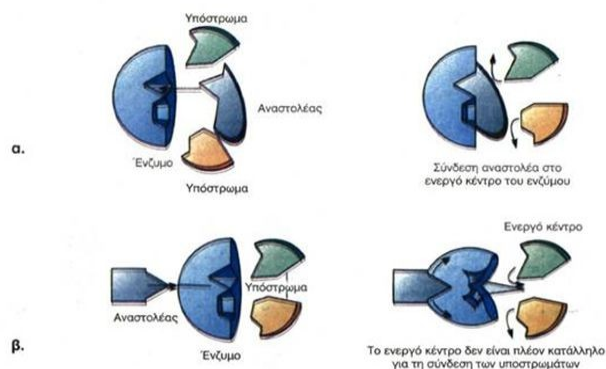
Ο παρεμποδιστής μπορεί να απομακρυνθεί από το ένζυμο και κατά συνέπεια η παρεμπόδιση αντιστρέφεται.

Αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος δεν επηρεάζει τη δράση μη ανταγωνιστικών παρεμποδιστών.

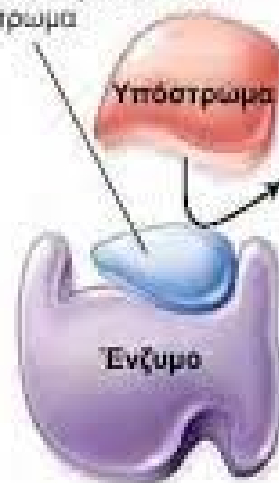
Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΡΑΣΗΣ ΕΝΖΥΜΩΝ

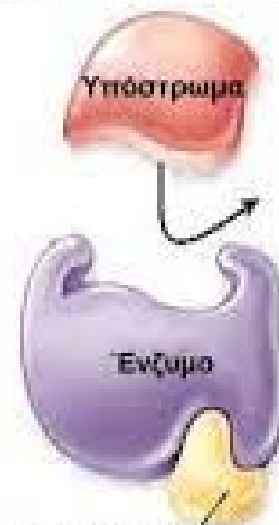
- ο **Αντιστρεπτοί**: παροδική παρεμπόδιση δράσης ενζύμων (α)
- ο **Μη αντιστρεπτοί**: μόνιμη σύνδεση με ένζυμο και αναστολή δράσης του – διάφορα αέρια (εντομοκτόνα), ιόντα βαρέων μετάλλων π.χ. Hg, Pb, Ag – κίνδυνοι για υγεία ανθρώπου (β)



Ο συναγωνιστικός αναστολέας παρεμβαίνει στο ενεργό κέντρο του ενζύμου έτσι ώστε να μη μπορεί να προσδεθεί το υπόστρωμα



α. Συναγωνιστικός αναστολέας β. Μη συναγωνιστικός αναστολέας



Ο μη συναγωνιστικός αναστολέας αλλάζει τη δομή του ενζύμου και του ενεργού κέντρου έτσι ώστε να μη μπορεί να προσδεθεί το υπόστρωμα

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Το παράδειγμα των μεταβολικών δηλητηρίων μπορεί να δώσει την εντύπωση ότι η παρεμπόδιση των ενζύμων είναι γενικά μια αφύσικη και επιζήμια διαδικασία.

Στην πραγματικότητα, ένας βασικό μηχανισμός για τον έλεγχο του μεταβολισμού είναι η εξειδικευμένη παρεμπόδιση και ενεργοποίηση των ενζύμων από μόρια που βρίσκονται φυσιολογικά στο κύτταρο.

ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΥ – ΑΛΛΟΣΤΕΡΙΚΗ ΡΥΘΜΙΣΗ

Οι οργανισμοί περιέχουν χιλιάδες διαφορετικά είδη ενζύμων που καταλύουν μια περίπλοκη ποικιλία αντιδράσεων.

Πολλές από αυτές τις αντιδράσεις σε ένα κύτταρο συμβαίνουν σε αλληλουχίες, που ονομάζονται **βιοχημικές οδοί**, στις οποίες το προϊόν μιας αντίδρασης γίνεται υπόστρωμα για μια άλλη.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Αλλοστερικά Ένζυμα και Ρύθμιση.

Τα ένζυμα που αποτελούνται από δύο ή περισσότερες διαφορετικές υπομονάδες (καταλυτική, ρυθμιστική) ονομάζονται **αλλοστερικά**.

Υπάρχουν δύο ειδών ρυθμιστικά μόρια,

A. οι **ενεργοποιητές**

B. οι **παρεμποδιστές**.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Μηχανισμός αλλοστερικής ρύθμισης (εικ. 6.8). – Το αλλοστερικό ένζυμο εμφανίζει δύο μορφές, την ενεργό και την αδρανή, οι οποίες απουσία υποστρώματος και ρυθμιστικού μορίου, βρίσκονται σε ισορροπία.

ΕΝΕΡΓΟΣ ↔ ΑΔΡΑΝΗΣ

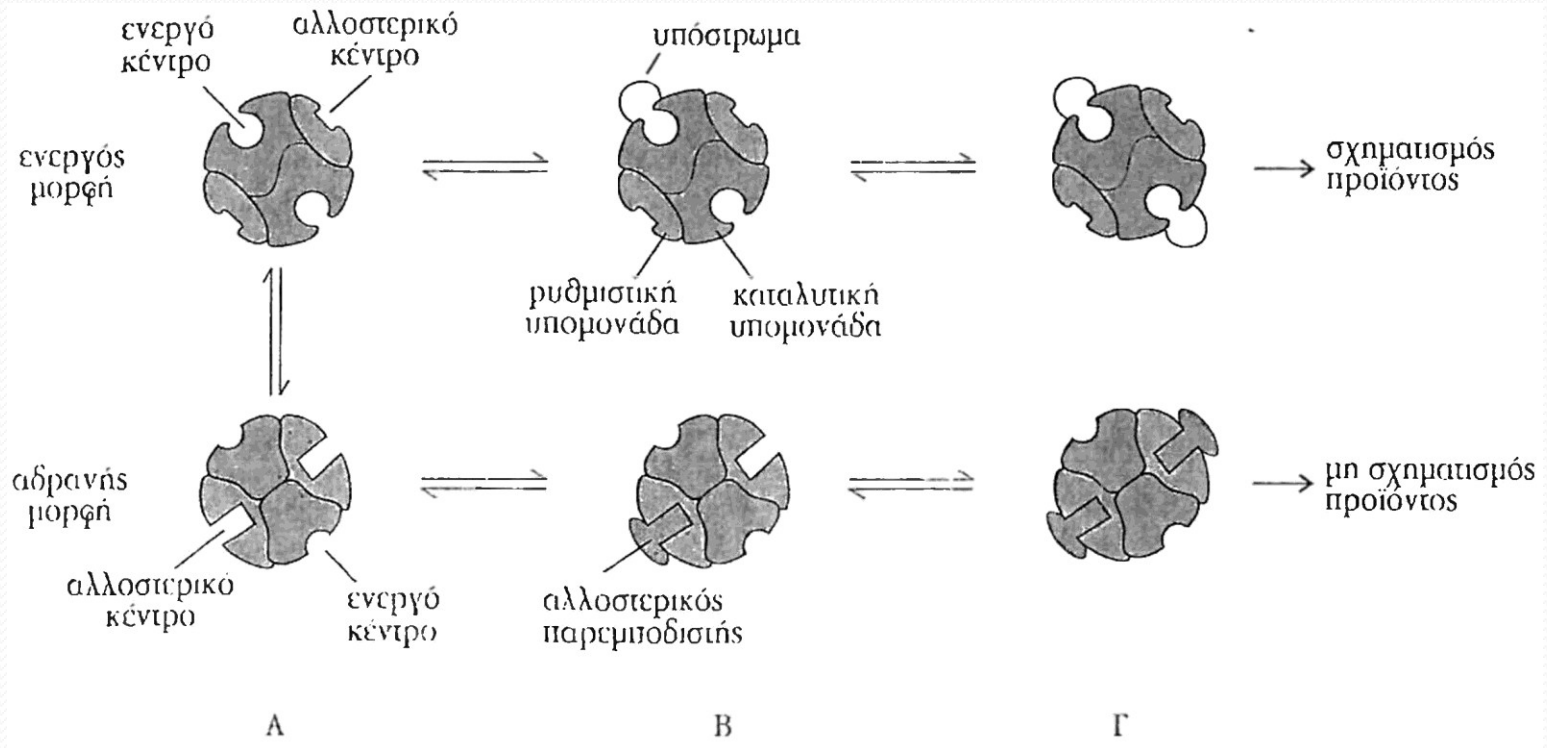
- Παρουσία υποστρώματος σχηματίζεται σύμπλοκο με την ενεργό μορφή του ενζύμου και έτσι το ένζυμο δεν μπορεί να μεταπέσει σε αδρανή μορφή. Όταν ένα μόριο υποστρώματος προσδεθεί στο ενεργό κέντρο της μιας καταλυτικής υπομονάδας, λειτουργεί **συνεργατικά** και ευνοεί την πρόσδεση υποστρώματος στο ενεργό κέντρο και της άλλης καταλυτικής υπομονάδας.
- Παρουσία παρεμποδιστή αντίθετα, έχουμε πρόσδεσή του στην αλλοστερική θέση της αδρανούς μορφής του ενζύμου, η οποία προκαλεί τροποποίηση του ενεργού κέντρου και δυσκολεύεται η πρόσδεση υποστρώματος. Η αντίδραση έτσι παρεμποδίζεται (σταθεροποίηση αδρανούς μορφής).

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

- Παρουσία ενεργοποιητή έχουμε πρόσδεσή του στην αλλοστερική θέση της ενεργούς μορφής του ενζύμου η οποία έτσι σταθεροποιείται.

Οι αλλοστερικοί παρεμποδιστές και οι ενεργοποιητές, δεν τροποποιούν την δομή του ενζύμου αλλά επηρεάζουν την μετατροπή της μιας μορφής στην άλλη με την οποία βρίσκεται συνήθως σε ισορροπία.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

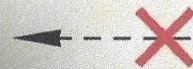


Εικόνα 6.8: Αλλοστερική ρύθμιση ενζύμου (υποθετικό ένζυμο με δύο καταλυτικές και δύο αλλοστερικές υπομονάδες. (Α) Απουσία υποστρώματος και παρεμποδιστή. (Β) Παρουσία υποστρώματος ή παρουσία παρεμποδιστή μόνο. (Γ) Συνεργατικότητα.

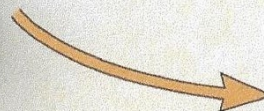


Αλλοστερικός ενεργοποιητής

Ενεργό κέντρο ενζύμου



Η θέση δέσμευσης του αλλοστερικού ενεργοποιητή είναι κενή. Το ένζυμο δεν μπορεί να δεσμεύσει το υπόστρωμα



Η δέσμευση του αναστολέα οδηγεί σε αλλαγή της δομής του ενεργού κέντρου, το υπόστρωμα μπορεί να δεσμευθεί

© Brooks/Cole, Cengage Learning

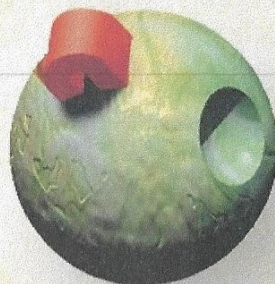


Αλλοστερικός αναστολέας

Αλλοστερική θέση δέσμευσης



Η θέση δέσμευσης του αλλοστερικού αναστολέα είναι κενή. Το ένζυμο μπορεί να δεσμεύσει το υπόστρωμα



Η δέσμευση του αναστολέα οδηγεί σε αλλαγή της δομής του ενεργού κέντρου, το υπόστρωμα δεν μπορεί να δεσμευθεί

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

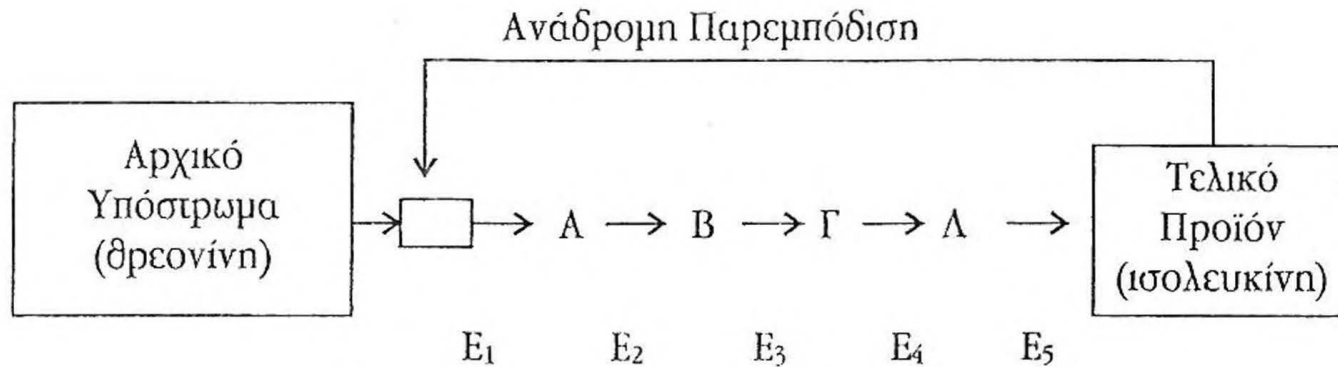
Ανάδρομη Παρεμπόδιση. Ένας από τους πιο συνηθισμένους τρόπους μεταβολικού ελέγχου είναι η **ανάδρομη παρεμπόδιση**, δηλαδή η διακοπή μιας μεταβολικής οδού από το τελικό προϊόν της, που δρα σαν παρεμποδιστής ενός ενζύμου μέσα στη μεταβολική οδό.

Η λογική αυτού του ρυθμιστικού μηχανισμού γίνεται εύκολα κατανοητή με το ακόλουθο παράδειγμα:

- Το κύτταρο χρησιμοποιεί μια μεταβολική οδό πέντε βαθμίδων για να συνθέσει το αμινοξύ ισολευκίνη από το θρεονίνη.
- Μόλις αυξηθεί η συγκέντρωση της ισολευκίνης, σταματάει η σύνθεσή της.
- Αυτό επιτυγχάνεται γιατί η ισολευκίνη παρεμποδίζει το ένζυμο που καταλύει την πρώτη βαθμίδα της μεταβολικής οδού, δηλαδή του ένζυμο που έχει υπόστρωμα τη θρεονίνη.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Η ανάδρομη παρεμπόδιση προστατεύει ακόμη και από την άσκοπη συσσώρευση ενδιάμεσων μεταβολιτών (εικ. 6.9).



Εικόνα 6.9: Ανάδρομη παρεμπόδιση.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Οργάνωση Κυτταρικής Δομής και Μεταβολισμός. Το κύτταρο δεν αποτελεί απλά και μόνο ένα σάκο μέσα στον οποίο περιφέρονται τυχαία χιλιάδες χημικά μόρια. Η περίπλοκη δομή του κυττάρου προσδιορίζει χωροταξικά και χρονικά τις μεταβολικές οδούς.

Σε μερικές περιπτώσεις τα ένζυμα που καταλύουν αρκετές βαθμίδες μιας βιοχημικής οδού είναι οργανωμένα μαζί σε ένα πολυενζυμικό σύμπλοκο.

Μια τέτοια διάταξη προσδιορίζει την διαδοχή αντιδράσεων, αφού το προϊόν από το πρώτο ένζυμο είναι το υπόστρωμα για το γειτονικό ένζυμο του συμπλόκου, κ.ο.κ., έως την απελευθέρωση του τελικού προϊόντος.

Σε άλλες περιπτώσεις τα ένζυμα έχουν σταθερές θέσεις μέσα στο κύτταρο, γιατί βρίσκονται ενσωματωμένα στη δομή μιας ειδικής μεμβράνης.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Ακόμα και αν τα ένζυμα μιας μεταβολικής οδού βρίσκονται μεμονωμένα εν διαλύσει μέσα στο κύτταρο, μπορεί να υπάρχουν σε υψηλή συγκέντρωση, μαζί με τα υποστρώματά τους, μέσα σε εξειδικευμένα οργανίδια του κυττάρου.

Οι μεμβράνες διαμερισματοποιούν το κύτταρο, ώστε κάθε ξεχωριστός χώρος να έχει το δικό του χημικό περιβάλλον και μίγμα ενζύμων.

Πολλά από τα ένζυμα, για παράδειγμα της κυτταρικής αναπνοής, βρίσκονται στα μιτοχόνδρια.

Αν το κύτταρο είχε τον ίδιο αριθμό ενζύμων για την αναπνοή αλλά αυτά βρίσκονταν διάσπαρτα σε όλο τον όγκο του κυττάρου, η αναπνοή θα ήταν ανεπαρκής.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

ΟΛΟΙ ΟΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΔΕΝ ΕΙΝΑΙ ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

Τα ένζυμα δεν είναι μόνο οι βιολογικοί καταλύτες. Το 1981 ο **Tom Cech** και οι συνεργάτες του ανακοίνωσαν ότι ορισμένες αντιδράσεις που αφορούν RNA φαίνεται να καταλύονται από RNA παρά από πρωτεΐνη (βλ. Κεφ 4).

Η αρχική παρατήρηση έχει μέχρι σήμερα επιβεβαιωθεί από πολλά παραδείγματα κατάλυσης από RNA.

Οι RNA καταλύτες ονομάζονται **ριβόζυμα**, επιταχύνουν εξαιρετικά συγκεκριμένες βιοχημικές αντιδράσεις και δείχνουν μεγάλη εξειδίκευση όσον αφορά τα υποστρώματα στα οποία δρουν.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Υπάρχουν τουλάχιστον δύο είδη ριβοζύμων:

Αυτά που διεξάγουν **ενδομοριακή** δράση, έχουν αναδιπλωμένες δομές και καταλύουν αντιδράσεις στον εαυτό τους, δηλαδή **αυτοκατάλυση**.

Αυτά που διεξάγουν **διαμοριακή** δράση, δρουν σε άλλα μόρια χωρίς τα ίδια να αλλάζουν.

Πολλές ενδιαφέρουσες κυτταρικές αντιδράσεις αφορούν μικρά μόρια RNA συμπεριλαμβανομένων αυτών που απομακρύνουν άχρηστα τμήματα από RNA αντίγραφα γονιδίων (μεταμεταγραφική ωρίμανση RNA), προετοιμάζουν τα ριβοσώματα και την πρωτεϊνοσύνθεση και διευκολύνουν τον διπλασιασμό του DNA στα μιτοχόνδρια.

Κεφάλαιο 6: Ενέργεια και Μεταβολισμός

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις ερευνάται συστηματικά η δυνατότητα της RNA κατάλυσης.

Φαίνεται πιθανόν, ειδικά στην περίπλοκη διαδικασία της πρωτεϊνοσύνθεσης, ότι τόσο ένζυμα όσο και RNA παίζουν ενδιαφέροντα καταλυτικό ρόλο.

Η ικανότητα του RNA (πληροφοριακό μόριο) να δρα ως καταλυτικό μόριο, έχει δημιουργήσει μεγάλο ενδιαφέρον ανάμεσα στους βιολόγους, καθώς φαίνεται να απαντά στο πρόβλημα «κότα ή αυγό» σχετικά με την προέλευση της ζωής – ποιο ήρθε πρώτο, η πρωτεΐνη ή του νουκλεϊνικό οξύ; Ευνοείται το RNA.